

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

004131794

WPI Acc No: 1984-277334/198445

XRAM Acc No: C84-117543

XRPX Acc No: N84-207021

**Toner contg. coated magnetic particles - with coating layer of reaction
prod. of silane coupling agents and organic cpds. having suitable
functional gps.**

Patent Assignee: KAO CORP (KAOS)

Inventor: IMAMURA T; TAKEUCHI T; TETSUTANI T; YASUDA S

Number of Countries: 007 Number of Patents: 009

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| EP 124021 | A | 19841107 | EP 84104370 | A | 19840418 | 198445 B |
| JP 59200254 | A | 19841113 | JP 8375324 | A | 19830428 | 198451 |
| JP 59200256 | A | 19841113 | JP 8375325 | A | 19830428 | 198451 |
| JP 59200257 | A | 19841113 | JP 8372885 | A | 19830428 | 198451 |
| US 4530894 | A | 19850723 | US 84602587 | A | 19840420 | 198532 |
| EP 124021 | B | 19870909 | | | | 198736 |
| DE 3466093 | G | 19871015 | | | | 198742 |
| JP 92081189 | B | 19921222 | JP 8375324 | A | 19830428 | 199303 |
| JP 93040307 | B | 19930617 | JP 8375325 | A | 19830428 | 199327 |

Priority Applications (No Type Date): JP 8375325 A 19830428; JP 8375321 A
19830428; JP 8375324 A 19830428; JP 8372885 A 19830428

Cited Patents: 2.Jnl.Ref; DE 2700870; DE 2841427; DE 3043040; FR 2436423;
JP 57124740

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 124021 A E 42

Designated States (Regional): DE FR GB IT NL

EP 124021 B E

Designated States (Regional): DE FR GB IT NL

JP 92081189 B 6 G03G-009/083 Based on patent JP 59200256

JP 93040307 B 4 G03G-009/083 Based on patent JP 59200257

Abstract (Basic): EP 124021 A

Toner comprises magnetic powder covered with a coating layer comprising the reaction prod. between 1 (a) a silane coupling agent contg. an amino gp. and 1 or more of 2 (a) a cpd. having a carbonyl carboxyl gp., an acid anhydride cpd., an isocyanate cpd. (all 3 having a mol. wt. of 100 or more) or a 12-52C ketene dimer; or 1 (b) a silane coupling agent contg. an isocyanate gp. and one or more of 2 (b) a cpd. having an -OH gp., an amine cpd. or a cpd. having a carboxyl gp. (all 3 having a mol. wt. of 100 or more); or 1 (c) a silane coupling agent contg. an epoxy gp. and one or more of 2 (c) a cpd. having an -OH gp., a cpd. having a carboxyl gp. (both having mol. wt. of at least 100) or a copolymer of a di- or monoalkylamino-alkyl (meth) acrylate and a hydrophobic vinyl monomer.

Prepn. of such toner where characteristically a magnetic powder is heat treated with the above reaction prod. where the silane coupling agent is used in an amt. of 0.1-5 wt. %.

USE/ADVANTAGE - Dispersibility of the toner in a binder is improved by the coating.

0/0

Abstract (Equivalent): EP 124021 B

A magnetic toner which comprises magnetic powder and a coating layer to cover said powder which layer comprises a reaction product of (1) a silane coupling agent and (2) one or more compounds having a functional group reactive with the functional group of the silane, characterized in that the silane coupling agent contains an amino group, an isocyanate group or an epoxy group and reacts with compounds (I) to (X), wherein the amino-containing silane coupling agent reacts with compounds (I) to (IV) whereby (I) is a compound having a carboxyl group and a molecular weight of at least 100, selected from higher

fatty acids having 8 to 22 carbon atoms, homopolymers and copolymers of alpha,beta-unsaturated carboxylic acids, copolymers containing alpha,beta-unsaturated carboxylic acids, (II) is an acid anhydride having a molecular weight of at least 100 selected from acid anhydrides having 4 to 32 carbon atoms, polymers of maleic anhydride, and copolymers containing maleic anhydride, (III) is an isocyanate compound having a molecular weight of at least 100, and (IV) is a ketene dimer having 12 to 52 carbon atoms, wherein the isocyanate-containing silane coupling agent reacts with compounds (V) to (VII), whereby (V) is a compound having a hydroxyl gp and a molecular wt of at least 100, selected from higher alcohols having 8 to 22 carbon atoms, phosphates of the general formula: $(RO)_1PO(OH)_3-1$ wherein R represents an alkyl or alkenyl group and I represents a number of 1, 1.5 or 2, phosphates of the general formula: $(RO(AO)_n)_1PO(OH)_3-1$ wherein R represents an alkyl or alkenyl group, A represents an alkylene group 2 to 4 carbon atoms, I represents a number of 1, 1.5 or 2 and n represents an integer of 1 to 30, phosphates of the general formula: $(RCOO(AO)_n)_1PO(OH)_3-1$ wherein R,A,I and n have the same meaning as above, partial esters of polyhydric alcohols with homopolymers and copolymers of monomers having a copolymerizable double bond and a hydroxyl group in the molecule,

Abstract (Equivalent): US 4530894 A

Magnetic toner comprises a homogeneous dispersion of magnetic powder in resin or wax binder. The powder particles are coated with a layer comprising the reaction prod. of (A) a silane coupling agent contg. an amino, isocyanate or epoxy reactive gp. with (B) a cpd. contg. a functional gp. reactive with the reactive gp. of (A).

Combinations of (A) and (B) are specified e.g. when (A) contains an amino gp. (B) may be a 8-22C fatty acid, homo- or copolymer of alpha,beta-unsatd. carboxylic acid, copolymer contg. alpha,beta-unsatd. acids, 4-32C acid anhydride etc. When (A) contains an epoxy gp. mono-, di- or polyisocyanate and ketene dimer. When (A) contains isocyanate gp. (B) is higher alcohol, alkyl phosphate, prim. sec. or tert. amine, polyalkylene polyamine and higher fatty acid. (B) is e.g. an 8-22C higher alcohol or 8-32C fatty acid.

ADVANTAGE - The magnetic powder has improved dispersibility in the binder and bonding strength between the binder and powder are improved.

(9pp)

Title Terms: TONER; CONTAIN; COATING; MAGNETIC; PARTICLE; COATING; LAYER; REACT; PRODUCT; SILANE; COUPLE; AGENT; ORGANIC; COMPOUND; SUIT; FUNCTION; GROUP

Derwent Class: A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/083

International Patent Class (Additional): G03G-009/14

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05D; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Plasdoc Codes (KS): 0016 0034 0038 0202 0205 0218 0222 0231 0239 0243 0306

0495 0502 3013 0537 3062 1288 1291 1369 1415 1416 2000 2001 2177 2178

2180 2198 2199 2202 2207 2307 2511 3251 2572 3252 2729 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 034 039 04- 040 041 046 047 05- 055 056 074 076 077 081 082 104

105 106 143 144 151 155 157 220 229 231 239 24& 24- 240 250 27& 273

303 311 359 360 445 475 477 52& 53& 532 533 535 536 54& 597 600 658

659 688 724 725

Derwent Registry Numbers: 0122-S; 0479-S; 0708-S; 0843-S

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-200257

⑬ Int. Cl.¹
G 03 G 9/08

識別記号

庁内整理番号
7265-2H

⑭ 公開 昭和59年(1984)11月13日

発明の致 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑯ 磁性トナー

⑰ 特 願 昭58-75325

⑱ 出 願 昭58(1983)4月28日

⑲ 発 明 者 今村哲也

宇都宮市石井町2990-6 紫房苑
14

⑳ 発 明 者 竹内節

宇都宮市平出町4334-85

㉑ 発 明 者 鉄谷孝史

宇都宮市元今泉6-5-1 サン
コーボ406室

㉒ 発 明 者 安田晋一郎

和歌山市弘西674-16

㉓ 出 願 人 花王石鹼株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁
目14番10号

㉔ 代 理 人 弁理士 古谷啓

明 細 書

1. 発明の名称

磁性トナー

2. 特許請求の範囲

エポキシ基を有するシランカップリング剤と
該エポキシ基と反応し得る官能基を有する下記
(I)~(IV)からなる群より選ばれた1種又は2種以
上の化合物との反応生成物により被覆された層
を有する磁性粉を含むことを特徴とする磁性ト
ナー。

(I) 分子量100以上のヒドロキシ基含有化
合物

(II) 分子量100以上のカルボキシ基含有化
合物

(III) ジ又はモノアルキルアミノアルキル(メタ)
アクリレートと親水性ビニルモノマーとの共
重合体

3. 発明の詳細な説明

本発明は電子写真法、静電印刷法等において
電氣的荷電又は磁氣的荷電を現像するのに用い

られる磁性トナーに関する。

従来、電子写真法あるいは静電印刷法として
は、たとえば画像電子学会誌(1976年発刊
5巻4号、175頁)等に記されているよう
に多数の方法が知られているが、一般には、光
導電性物質を利用した感光体上に種々の手段に
より電氣的荷電を形成し、次いで該荷電をトナ
ーを用いて現像し、又必要に応じて紙等の転写
材にトナーから成る粉体を転写した後、加熱、
圧力、或いは、溶剤蒸気等により定着し、コピ
ーを得るものである。

現像剤としては、合成樹脂、ワックスあるい
は天然樹脂中に染料、顔料を分散させたトナー
と遊離剤あるいはフエライト遊離物やキャリアと
からなる2成分トナー現像剤と、合成樹脂、ワ
ックスあるいは天然樹脂中にマグネタイトなど
の磁性粉を分散させた磁性トナーからなる1成
分トナー現像剤がある。

1成分系現像方法は現像剤にキャリアを用い
ないので、キャリアとトナーの混合比率の調整

(Ⅳ) 分子数 100 以上のカルボキシル基含有化

<具体的化合物名>

ラウリンアルコール、パルミチルアルコール、ステアシルアルコール等。

(Ⅱ) 分子量100以上のカルボキシ基含有化合物
＜化合物群＞

炭数8～12の高級脂肪酸。

＜具体的化合物名＞

ラウリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、
ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸等。

(Ⅲ) ジ又はモノアルキルアミノアルキル(メタ)
アクリレートと親水性ビニルモノマーとの共
重合体。

＜化合物群＞

ジ又はモノアルキルアミノアルキル(メタ)
アクリレート5～50モル%及び親水性ビ
ニルモノマー50～95モル%からなる共重合
体。

ここで、ジ又はモノアルキルアミノアルキル
(メタ)アクリレートとしては、ジメチルア
ミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチル
アミノメチル(メタ)アクリレート、ジエチ

ルアミノプロピル(メタ)アクリレート、
(メタ)アクリル酸N-ターシャリーブチル
アミノエチル等を挙げることができる。

また、親水性ビニルモノマーとしては、
(メタ)アクリル酸エステル類、α-オレフ
イン類、ステレン、アクリロニトリル、ブタ
ジエン等を挙げることができる。

これらジアルキルアミノアルキル(メタ)
アクリレートと親水性ビニルモノマーの共重
合体においては、ジアルキルアミノアルキル
(メタ)アクリレートを少なくとも5モル%
以上含有する共重合体が好ましい。それは酸
(メタ)アクリレートが5モル%未満の組合
は、エポキシ基との結合手が少なすぎるから
である。

＜具体的化合物名＞

ジメチルアミノエチルメタクリレート
(DMAEMA)/ヘキシルメタクリレート(HMA)
共重合体(共重合モル比DMAEMA/HMA=5/95)、
ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEMA)/

ステレン(St)共重合体(共重合モル比DMAEMA/St
=15/85)、メタクリル酸N-ターシャリー
ブチルアミノエチル(MATBAE)/ヘキシルメ
タクリレート(HMA)共重合体(共重合モル比
MATBAE/HMA=5/95)等。

本発明において、エポキシ基を有するシラン
カップリング剤と、前記(Ⅰ)～(Ⅳ)から選ばれる化
合物との反応生成物によつて被覆された磁性粉
を得る方法は特に限定されず、例えば以下に示
す方法が例示される。

- イ) 不活性有機溶媒中で磁性粉(Ⅰ)に先ずエポキ
シ基を有するシランカップリング剤(Ⅱ)を加熱
処理し、その後前記(Ⅲ)～(Ⅳ)からなる群より選
ばれる1種又は2種以上の化合物(Ⅴ)を加熱処
理する方法。
 - ロ) 不活性有機溶媒中で上記(Ⅰ)と(Ⅲ)と(Ⅴ)を一括
混合し加熱処理する方法。
 - ハ) 不活性有機溶媒中で先ず上記(Ⅰ)と(Ⅴ)を反応
させ、その後(Ⅲ)を添加して加熱処理する方法。
- 本発明に係わるエポキシ基を有するシランカ

ップリング剤の使用量は、磁性粉に対して0.1
～5重量%程度であり、好ましくは0.5～1.5
重量%である。また、前記(Ⅰ)～(Ⅳ)からなる群よ
り選ばれる1種又は2種以上の化合物の使用量
は、エポキシ基を有するシランカップリング剤
の2～4倍量(重量基準)が適当である。

磁性粉の処理において用いることができる不
活性溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシ
レン、メチルエチルケトン、メチルイソブチル
ケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノン等
をあげることができる。溶媒の使用量は特に限
定されず、反応物を仕込んだときの粘度が適当
になるように加減すればよい。

本発明の磁性トナーに用いることができる磁
性粉としては、従来より磁性トナーに用いられ
てきた磁性材料はすべて使用可能であり、たと
えばマグネタイト、フェライト、鉄、ニッケル、
コバルト等の粉末をあげることができる。

本発明においては、エポキシ基を有するシラ
ンカップリング剤と、酸エポキシ基と反応し得

実施例 1

冷却管付 4 ツロフラスコに、マグネタイト
(戸田工業の RPT-500) 100 部、トルエン
300 部、エポキシ基を有するシランカップリ
ング剤である $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ を 1 部

及びステアリンアルコール 3 部をとり、80℃
で 2 時間攪拌し、その後多量のトルエンでマグ
ネタイトを洗浄、次いで乾燥させた。

<磁性トナー製造①>

前記の方法で得た表面被覆されたマグネタイ

<磁性トナー製造②>

前記の表面被覆マグネタイト 60 部と融点
108℃のポリエチレンワックス 40 部とを混
合し、磁性トナー製造①に記載の方法により、
平均粒径 1.2~1.5 μm の磁性トナーを得た。

<磁性トナー製造③>

前記の表面被覆マグネタイト 80 部とメチル
メタクリレート (MMA) / スチレン (St) 共重合体
(共重合モル比 MMA/St=50/50, 分子量 20 万)
を混合し、該混合物を 2 軸押出し混練機に一度
通して混練し、次いでボソカワミクロン株式会社

社の粉砕機(登録商標名: パルペライザー)で
粗粉砕し、さらに気流式ジェットミルで微粉砕
した。該微粉砕物を 250℃の熱風で球状化処
理を行い、サイクロンより分級し、平均粒径
2.5 μm の磁性トナーを得た。

<磁性粉の分散性の評価>

前述の磁性トナー製造①および②で得られた
磁性トナーを、それぞれ別々に一定量白紙上に
取り、磁性粉の分散状態を顕微鏡で観察した。
マグネタイトの偏在が全く確認できない状態を
3 (分散性良好) とし、マグネタイトの偏在が
はつきりと確認され、その偏在度も多い状態を
1 (分散性不良) とし、1~3 の数値で表わし
た。この結果は表-1 に示す。

<磁性粉の遊離性の評価>

前述の磁性トナー製造③で得られた磁性トナ
ーを、試験用磁気ブラシユニット中で 8 時間攪
拌し、磁性トナーからのマグネタイトの遊離量
を調べた。マグネタイトの遊離が全く認められ
ない場合を 5 (良好) とし、マグネタイトの性

質全量が遊離した場合を 1 (不良) とし 1~5
の数値で表わした。この結果は表-1 に示す。

実施例 2

実施例 1 で用いたステアリンアルコールのか
わりにステアリン酸 3 部を用いる以外は、実施
例 1 と同様にして、表面被覆されたマグネタイ
トを得た。次いで該表面被覆マグネタイトを用
いて実施例 1 の方法に準じて 3 種類の磁性トナ
ーを製造し、実施例 1 と同一の方法により、マ
グネタイトの分散性および遊離性の評価を行つ
た。これらの結果は表-1 に示す。

実施例 3

実施例 1 で用いたステアリンアルコールのか
わりに、ジメチルアミノエチルメタクリレート
(DMAEMA) / ヘキシルメタクリレート (HMA) 共
重合体 (共重合モル比 DMAEMA/HMA=5/95, 分
子量 2000) 3 部を用いる以外は、実施例 1
と同様にして、表面被覆されたマグネタイトを
得た。次いで、該表面被覆マグネタイトを用い
て実施例 1 の方法に準じて 3 種類の磁性トナー

を製造し、実施例1と同一の方法により、マグネタイトの分散性および遊離性の評価を行った。これらの結果は表-1に示す。

比較例1

実施例1で用いたマグネタイトを何ら被覆することなくそのまま用いて、実施例1の磁性トナー製造に準じて3種類の磁性トナーを製造した。次いで、これら磁性トナーにつき、実施例1と同一の方法で、マグネタイトの分散性および遊離性の評価を行った。これらの結果は表-1に示す。

比較例2

冷却管付4ツロフラスコに、実施例1で用いたマグネタイト100部、トルエン300部、および実施例1で用いたシランカップリング剤をとり、実施例1と同様に、シランカップリング剤のみで表面被覆されたマグネタイトを得た。次いで該表面被覆マグネタイトを用いて実施例1の方法に準じて3種類の磁性トナーを製造し、実施例1と同一の方法により、マグネ

タイトの分散性および遊離性の評価を行った。

これらの結果は表-1に示す。

比較例3

実施例1で用いたメタアリアルアルコールのかわりに、エポキシ基と反応し得ない化合物であるエポキシ樹脂(シエル化学製のエビコート828)3部を用いる以外は、実施例1と同様に、シランカップリング剤とエポキシ樹脂で表面被覆されたマグネタイトを得た。次いで該表面被覆マグネタイトを用いて実施例1の方法に準じて3種類の磁性トナーを製造し、実施例1と同一の方法により、マグネタイトの分散性および遊離性の評価を行った。これらの結果は表-1に示す。

表 - 1

| 磁性トナー | 樹脂中での分散性 | ポリエチレンワックス中での分散性 | 遊離性 |
|-------|----------|------------------|-----|
| 実施例1 | 3 | 3 | 5 |
| " 2 | 3 | 3 | 5 |
| " 3 | 3 | 3 | 5 |
| 比較例1 | 1 | 1 | 2 |
| " 2 | 2 | 1 | 3 |
| " 3 | 2 | 2 | 3 |

出願人代理人 古 谷 啓

